

**[CLAIMS]**

**[CLAIM ITEM 1]**

A manufacturing method of lithium manganese composite oxide with increased packing density is characterized by the fact that lithium manganese composite oxide is pulverized and mixed by a wet method, or it is mixed by a wet-type after said pulverization, and thus given slurry is spray dried.

**[CLAIM ITEM 2]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with the claim item 1, wherein it is burnt [sintered] after said spray drying.

**[CLAIM ITEM 3]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with the claim item 2, wherein temperature of said burning [sintering] is 400 ~ 1000°C.

**[CLAIM ITEM 4]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with any one of the claim items 1 through 3, wherein part of lithiumsite and/or manganosite being substituted with elements other than lithium or manganese respectively.

**[CLAIM ITEM 5]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with any one of the claim items 1 through 4, wherein tap [ping] density of thus given lithium manganese composite oxide is at the least 1.50g/cc.

**[CLAIM ITEM 6]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with any one of the claim items 4 or 6, wherein said substituted element being at the least one type selected from B, Al, Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Sn, and Ti.

**[CLAIM ITEM 7]**

The manufacturing method of lithium manganese composite oxide in accordance with any one of the claim items 1 through 6, wherein lithium manganese composite oxide has a spinel type structure.

**[CLAIM ITEM 8]**

A lithium ion secondary battery that uses lithium manganese composite oxide given through the manufacturing method in accordance with any one of the claim items 1 through 7.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-146426  
(P2001-146426A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		H 0 1 M 4/02	C 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		4/58	5 H 0 0 3
4/58		10/40	Z 5 H 0 1 4
10/40		C 0 4 B 35/00	J 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-329338

(22) 出願日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宇都宮 明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 村山 正義

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適な充填密度の高いリチウムマンガン複合酸化物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 リチウムマンガン複合酸化物を、湿式で粉碎混合し、又は粉碎後湿式混合し、得られたスラリーを噴霧乾燥することを特徴とする充填密度が高められたリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムマンガン複合酸化物を、湿式で粉碎混合し、又は粉碎後湿式混合し、得られたスラリーを噴霧乾燥することを特徴とする充填密度が高められたリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 2】 噴霧乾燥後、焼成することを特徴とする請求項 1 記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 3】 焼成温度が  $400 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 2 記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】 リチウムマンガン複合酸化物のリチウムサイト及び又はマンガンサイトの一部が、それぞれリチウム又はマンガン以外の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】 得られるリチウムマンガン複合酸化物のタップ密度が  $1.50 \text{ g/cc}$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 置換元素が、B、Al、Ni、Co、Fe、Cu、Zn、Sn、Ti から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】 リチウムマンガン複合酸化物がスピネル型構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 の何れか記載の製造方法で得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びこれを正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、層状複合酸化物である  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) が  $4 \text{ V}$  級の高電圧を得ることができ、且つ高いエネルギー密度を有することから、既に広く実用化されている。一方で原料であるコバルトは資源的にも乏しく高価であるため、今後も大幅に需要が拡大してゆく可能性を考えると、原料供給の面で不安があると共に、更に価格が高騰することも有り得る。そこで、安価なマンガン为原料としたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として利用することが考えられている。しかしながらリチウムマンガン複合酸化物は、初期容量、容量保持率、サイクル特性等の優れたリチウム二次電池を得るための材料としては、未だ不十分であった。その為、リチウムマンガン酸化物の製造条件を改良したり、他の元素をドーブ（リ

チウムマンガン酸化物の一部を他の元素で置換する）することなどによりこれらの性能を向上させることが種々提案されているが、未だ十分とは言えない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適な、リチウムマンガン複合酸化物を製造する方法、特にリチウムマンガン複合酸化物の充填密度を高める製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】正極活物質は通常、導電材、バインダーと混合して電極シートとされるが、正極活物質の充填密度が高い方が、単位容積当たりのエネルギー密度が向上し、同じ大きさの電池を製造した場合、高容量の電池が得られ、又同じエネルギー容量の電池であれば、小型化が可能となる等の利点がある。本発明者等は、かかる観点から鋭意検討を重ね、リチウムマンガン複合酸化物の高密度を高める方法を見出し本発明を達成した。すなわち本発明の要旨は、リチウムマンガン複合酸化物を、湿式で粉碎混合、又は粉碎後湿式混合し、次いで、噴霧乾燥することを特徴とする充填密度が高められたリチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びかかる方法で製造されたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したリチウムイオン二次電池に存する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。原料として用いられるリチウムマンガン複合酸化物は、特に限定されるものではないが、本発明方法は、充填密度が  $1.50 \text{ g/cc}$  未満の複合酸化物に適用すると特に好ましい効果を発揮する。また、本発明方法の原料は、リチウム、マンガン以外の金属元素を置換ドーブした、すなわちリチウムマンガン複合酸化物の 1 部を Li、Mn 以外の元素で置換したものであってもよい。ドーブさせる金属としては、B、Al、Ni、Co、Fe、Cu、Zn、Sn、Ti から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられ、特に Al が好ましい。正極活物質として使用されるリチウムマンガン複合酸化物には、層状複合酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ ) と、スピネル型複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) があり、何れも使用できるが、好ましくはスピネル型複合酸化物である。

【0006】原料のリチウムマンガン複合酸化物の製法も、特に限定されるものではなく、市販品を使用することもできるが、例えばリチウム化合物とマンガン化合物を湿式混合し、噴霧乾燥後、焼成することにより製造することができる。この場合使用されるリチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム等あるいはこれらの水和物から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0007】マンガン化合物としては、例えば、 $\text{MnO}$ 、

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO等のマンガ氧化物、あるいはMnCO<sub>3</sub>等の炭酸塩、あるいはMnOOH等から選ばれる1種または2種以上の混合物を挙げられる。リチウム化合物とマンガ化合物の比率は、層状構造のリチウムマンガ複合酸化物を合成する場合にはLi/Mnモル比で0.8~1.2が好ましく、より好ましくは0.9~1.2である。スピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物を合成する場合にはLi/Mnモル比で0.4~0.6が好ましく、より好ましくは0.45~0.55である。なお、製造するリチウムマンガ複合酸化物の結晶構造を安定化させるために、リチウム又はマンガの一部を他の金属元素によって置換(置換ドープ)させても良い。この場合は、置換量に相当するLi、Mnの量を減少させればよい。

【0008】Li又はMnの一部を置換する金属元素、即ち置換ドープとなる金属元素としては、前述のB、Al、Ni、Co、Fe、Cu、Zn、Sn、Ti等が挙げられる。リチウム又はマンガの一部が他の金属元素によって置換されたリチウムマンガ複合酸化物を得るには、リチウム化合物とマンガ化合物と共に、これらの金属元素を含む化合物を混合して使用することが好ましい。金属元素2種の選択次第では、リチウム及びマンガの一部が、それぞれ異なる1種の金属元素によって置換されたリチウムマンガ複合酸化物を得ることができる。置換ドープの為添加する化合物としては、これらの金属の酸化物、水酸化物、有機酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等あるいはその水和物が挙げられる。例えばAlをドープする場合は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlOOH、Al(OH)<sub>3</sub>、Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられ、好ましくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlOOH、Al(OH)<sub>3</sub>である。

【0009】リチウム化合物とマンガ化合物及び必要に応じ使用される置換ドープとなる金属元素を含む化合物は、湿式混合されるが、良く粉碎してして粒子径を10μm以下としておくのが好ましい。粉碎、混合は同時に行っても良く或いは粉碎後、混合しても良い。粉碎方法は乾式でも湿式でも良いが、混合は湿式で行われる。湿式混合した混合物スラリーは、噴霧乾燥により例えば1~100μmに造粒しても良い。噴霧乾燥された混合物は次いで焼成される。焼成条件は後述の本発明方法と同様であり、温度は、通常400℃以上、好ましくは500℃以上であり、また通常1000℃以下、中でも950℃以下が好ましい。

【0010】原料のリチウムマンガ複合酸化物は、先ず水スラリーとして、湿式粉碎するか或いは粉碎後、水スラリーとして湿式混合して粒子径を10μm以下、好ましくは3μm以下とする。ここで用いるリチウムマンガ複合酸化物は、リチウムサイト及び又はマンガサイトの一部がリチウム又はマンガ以外の元素で置換されたものを用いても良い。湿式粉碎或いは湿式混合の方法は特に限定されるものではなく、例えば、ボールミ

ル、振動ミル、媒体攪拌型ミルを使用する方法が挙げられる。湿式粉碎或いは湿式混合された原料のリチウムマンガ複合酸化物は次いで噴霧乾燥される。噴霧乾燥することによって造粒粒子が得られるが、造粒粒子径としては、平均粒子径で3~100μm、好ましくは5~50μmの範囲となる様に、噴霧乾燥条件(噴霧形式、スラリー供給速度、乾燥温度等)を選定する。

【0011】かかる処理により、原料のリチウムマンガ複合酸化物から、充填密度の高められたリチウムマンガ複合酸化物が得られるので、このまま二次電池用の正極活物質として用いることも出来るが、この噴霧乾燥品を焼成することにより、充填密度を更に高めることができる。焼成温度としては、400℃以上、好ましくは500℃以上で、1000℃以下、好ましくは950℃以下である。一方、焼成する時間は温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば30分以上、好ましくは1時間以上で、100時間以下、好ましくは50時間以下である。

【0012】温度が低すぎると、結晶性の良いリチウムマンガ複合酸化物を得るために長時間の焼成時間を要し好ましくない。また温度が高すぎると、目的とする層状、あるいはスピネル型リチウムマンガ複合酸化物以外の相が生成するか、あるいは欠陥が多いリチウムマンガ複合酸化物を生成する結果となり、二次電池とした際に容量の低下あるいは充放電による結晶構造の崩壊による劣化を招き好ましくない。焼成時間は通常1時間以上100時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良いリチウムマンガ複合酸化物が得られず、長すぎると実用的ではない。

【0013】結晶欠陥が少ないリチウムマンガ複合酸化物を得るためには、上記の反応後、ゆっくりと室温まで冷却することが好ましく、例えば5℃/min.以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。上記の焼成は、層状リチウムマンガ複合酸化物を製造する場合には真空中あるいは窒素やアルゴン等の不活性雰囲気中で行うことが好ましく、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を製造する際には大気中あるいは酸素中等の酸素含有雰囲気中で行うことが好ましい。焼成に使用する加熱装置は、上記の温度、雰囲気を達成できるものであれば特に制限はなく、例えば箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。

【0014】本発明方法により、リチウムマンガ複合酸化物を、湿式混合し、噴霧乾燥することにより、充填密度が高められる理由は明らかではない。しかして、リチウム化合物とマンガ化合物とを、湿式混合、噴霧乾燥、焼成して合成した複合酸化物の充填密度が低くなる要因として、水中に溶存するリチウム成分の乾燥時の析出の影響が考えられるが、本発明方法の如く、一旦リチウムマンガ複合酸化物を形成した後は、湿式分散してもリチウムの再溶解量は少なく、結果として溶存リチウ

ム量も少ない為、乾燥時のリチウム成分析出の影響を受けることがないので充填密度が高められるものと推定される。また、本発明方法によれば、リチウムマンガン複合酸化物を、粉碎混合することにより、リチウム、マンガンの均一性が向上し、電池特性の向上も期待できる。

【0015】この様にして得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として、二次電池を作製することができる。本発明の2次電池の一例としては、正極、負極、電解液、セパレーターからなる2次電池が挙げられ、正極と負極の間には電解質が存在し、かつセパレーターが正極と負極が接触しないようにそれらの間に配置される。正極としては、本発明で得られたリチウムマンガン複合酸化物（正極活物質）、導電材、結着剤、並びにこれらを均一に分散させる為の溶媒を一定量で混合した後、集電体上に塗布する。ここで用いられる導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等が、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が、分散用の溶媒としてはN-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。集電体の材質としてはアルミニウム、ステンレス等が挙げられる。集電体上に塗布後、乾燥し、通常、ローラープレス、その他の手法により圧密する。一方、負極としては、カーボン系材料（天然黒鉛、熱分解炭素等）をCu等の集電体上に塗布したもの、或いはリチウム金属箔、リチウム-アルミニウム合金等が使用できる。

【0016】本発明で使用する電解液は非水電解液であり、具体的には、電解塩としてはLiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiBr、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等が挙げられ、電解液を構成する溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これら溶媒は単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。本発明で用いられるセパレーターとしては、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の高分子、又はガラス繊維等の不織布フィルター、或いはガラス繊維と高分子繊維の複合不織布フィルター等を挙げられる。

【0017】

【実施例】以下本発明方法を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

参考例1 <原料リチウムマンガン複合酸化物の製造> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、LiOHを、それぞれ最終的なスピネル型リチウムマンガン複合酸化物中の組成で、L

i:Mn:Al=1.04:1.84:0.12（モル比）となる様に秤量し、これに純水を加えて固形分濃度30重量%のスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎器を用いて、スラリー中の固形分の平均粒子径が0.5μmになる迄、粉碎した後、二流体ノズル噴霧型のスプレードライヤーを用いて、噴霧乾燥を行い、更に大気雰囲気中で900℃で10時間焼成した。その結果、平均粒子径約8μmのほぼ球状の造粒粒子が得られた。X線回折を測定したところ、立方晶のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の構造を有していることが確認された。なお、粒度分布の測定は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（HORIBA製 LA910）を用いて行った。この粉末10gを25mlのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした後の、粉体充填密度（タップ密度）を測定したところ、1.47g/ccであった。

【0018】実施例1

参考例1で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の粉末を、再度、固形分濃度30重量%となる様に、純水を用いてスラリーとし、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、平均粉碎粒子径が0.5μmとなるまで粉碎し、二流体ノズル型のスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った。この粉末10gを25mlのガラス製メスシリンダーにいれて200回タップした後の粉体充填密度（タップ密度）を測定したところ、1.55g/ccであった。

【0019】実施例2

参考例1で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の粉末を、再度、固形分濃度30重量%となる様に、純水を用いてスラリーとし、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、平均粉碎粒子径が0.5μmとなるまで粉碎し、二流体ノズル型のスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った。次いで大気中で900℃で10時間焼成を行った。その結果、平均粒子径約8μmのほぼ球状の造粒粒子が得られた。X線回折を測定したところ、立方晶のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の構造を有していることが確認され、この粉末10gを25mlのガラス製メスシリンダーにいれて200回タップした後の粉体充填密度（タップ密度）を測定したところ、1.57g/ccであった。

【0020】比較例1

参考例1で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の粉末を、気流式粉碎機を用いて、乾式粉碎を行ない、平均粒子径0.8μmの粉末が得られた。この粉末を実施例2と同様の条件で焼成した後に、100μmの目開きのふるいを通させ、得られた粉末の粒度分布、並びにSEM観察を行ったところ、平均径約10μmの凝集粉体が見られることが確認された。実施例1と同様にこの凝集粉末のタップ密度を測定したところ、1.28g/ccであった。

【0021】

【発明の効果】本発明方法によれば、リチウムマンガ  
ン複合酸化物の充填密度をより高めることができる。この  
様に充填密度が高められたリチウムマンガ複合酸化物  
をリチウムイオン二次電池の正極活物質として使用する

ことにより、単位容積当たりのエネルギー密度が向上  
し、同じ大きさの電池の場合は高容量の電池が得られ、  
又同じエネルギー容量の場合は、小型化された電池を得  
ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA16 AA25 AA27 AA28  
AA29 AA31 AA32 AA35 AA36  
AA39 BA01 CA01 GA27  
4G048 AA04 AB05 AC06 AD06 AE05  
5H003 AA02 BA00 BA01 BA03 BA04  
BB05 BC06 BD01  
5H014 AA02 BB01 BB06 EE10 HH08  
5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL12  
AM03 AM04 AM05 AM07

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**